

新型空间太阳能电池用的钙钛矿薄膜 与器件的电子辐照效应

罗攀¹⁾²⁾ 李响¹⁾ 孙学银^{1)†} 谭晓洪²⁾ 罗俊²⁾ 甄良¹⁾

1) (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

2) (中国电子科技集团公司第二十四研究所, 重庆 400060)

(2023年9月26日收到; 2023年10月16日收到修改稿)

钙钛矿太阳能电池由于具有高效率、低成本、高比功率以及明显优于硅基和 III-V 族化合物太阳能电池的辐照抗性等优点, 被认为是新型空间太阳能电池的有力竞争者之一. 目前, 人们重点关注钙钛矿太阳能电池的辐照效应, 而对核心的钙钛矿薄膜的辐照损伤机理研究较少. 本文首先利用蒙特卡罗法模拟预测了钙钛矿太阳能电池的电子辐照效应, 然后结合电子辐照前后钙钛矿薄膜的微观组织结构表征和光学/电学性能对比, 阐述了薄膜的辐照损伤机理, 并对钙钛矿太阳能电池的电子辐照可靠性进行了评价. 研究表明, 混合阳离子钙钛矿薄膜与太阳能电池表现出优异的电子辐照抗性. 即使在累计剂量达 $5 \times 10^{15} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 100 keV 电子辐照下, 电池依然可保持 17.29% 的平均能量转换效率, 维持了约 85% 的初始效率水平. 本研究为新型空间太阳能电池的抗辐照加固设计提供了理论与实验依据, 有助于提高新型空间太阳能电池的服役性能与可靠性.

关键词: 钙钛矿薄膜, 钙钛矿太阳能电池, 电子辐照, 损伤机理

PACS: 61.80.Fe, 61.82.-d, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.73.20231568

1 引言

随着航天事业的不断发展, 新型空间太阳能电池需要在满足高效率的同时, 具有更高的比功率(输出功率与质量的比值)和更好的稳定性. 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)不仅具有高效率(实验室效率最高可达 26.1%^[1])、低成本等优点, 而且由于其简单的溶液制备工艺, 能实现高效的柔性制造以适应任意形状而便于灵活部署^[2]. 目前实验室制备的柔性 PSCs 的比功率可达 $29.4 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[3], 远远超过了传统的硅基与 III-V 族化合物空间太阳能电池 ($< 3 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4]. 虽然 PSCs 还存在对水、氧长期不稳定的问题, 但是在无水无氧的太空环境中均不用考虑. 另外, 已有研究报告证明 PSCs 具有比硅基和 III-V 族太阳能电池更佳

的辐照抗性^[5,6], 因此成为了下一代新型空间太阳能电池的理想候选者之一. 研究表明, 铯离子(Cs^+)、甲脒离子($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$, FA^+)和甲胺离子(CH_3NH_3^+ , MA^+)混合的三元阳离子钙钛矿由于兼具优异的稳定性和光电性质而受到广泛关注^[7-9], 比如 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ (CsFAMA) 是目前高效率高稳定钙钛矿太阳能电池的重点研究组分体系之一^[10-12].

空间辐照环境是引起航天用电子元器件发生故障的主要原因, 其中带电粒子辐照对电子元器件的损害尤为严重^[13]. 由于电子的产生和流动机制的普遍性, 电子是空间辐照环境中最常见的带电粒子, 因此电子辐照的影响和防护已成为空间科学和航天工程中的重要研究课题之一. 近年来, 针对 PSCs 已经开展了一定的电子辐照实验, 不过研究者主要关注了辐照对电池器件的影响, 而对其核心

† 通信作者. E-mail: hit2001sum@hit.edu.cn

的光活性层的辐照可靠性及损伤效应研究较少^[14]. Pérez-del-Rey 等^[15]发现封装处理的 MAPbI₃ 太阳能电池在累积剂量为 1×10^{16} e \cdot cm⁻² 的 1 MeV 电子辐照后依然能保持 95% 以上的初始效率, 主要是由于辐照后的载流子扩散长度仍然大于钙钛矿薄膜厚度. 然而, 对于未进行封装处理的 PSCs, 高剂量的电子辐照依然会对电池性能产生明显影响. Song 等^[16]研究发现在 1×10^{15} e \cdot cm⁻² 的电子辐照下, MA_{0.7}FA_{0.3}PbI₃ 太阳能电池能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 的衰减主要是由短路电流密度 J_{sc} 的显著下降引起的. Murakami 等^[17]通过对 MA_{0.13}FA_{0.87}PbI_{2.61}Br_{0.39} 太阳能电池各层电子辐照前后的电导率测试分析认为, 电池 PCE 随辐照剂量增加而衰减的原因与有机空穴传输层材料的性能下降有关. 李培等^[18]通过 FACsPbI₃ 太阳能电池的辐照实验研究发现器件对电子辐照较为敏感, 并建立了 PSCs 辐照损伤的半经验公式以期望预测其损伤规律. 总之, 当前研究主要聚焦于整体器件的辐照性能变化, 而对核心的钙钛矿材料的辐照效应研究相对较少, 这可能

限制了对电池辐照效应机理的深入分析. 本文以 CsFAMA 混合阳离子薄膜及其太阳能电池为实验对象, 开展 100 keV 的电子辐照实验, 研究了电子辐照剂量对薄膜组织结构与物理性能的影响, 揭示了钙钛矿薄膜的辐照损伤机理, 并考核评估了钙钛矿太阳能电池的电子辐照可靠性.

2 实验

2.1 钙钛矿薄膜及其太阳能电池的制备

本文主要的辐照实验对象为 CsFAMA 薄膜及 CsFAMA 钙钛矿太阳能电池 (简称为 CsFAMA-PSCs), 两者均在尺寸为 1 cm \times 1 cm 的掺氟的氧化锡 (F-doped tin oxide, FTO) 导电玻璃基底上采用旋涂法制备完成, 其中玻璃厚度为 2.2 mm, 导电涂层厚约 350 nm. CsFAMA-PSCs 的器件结构为 FTO/SnO₂/CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Au, 如图 1(a) 所示, 其中的 SnO₂ 和 Spiro-OMeTAD 分别为电子传输层材料和空穴传输层材料, 电池的有效面积为 0.08 cm².

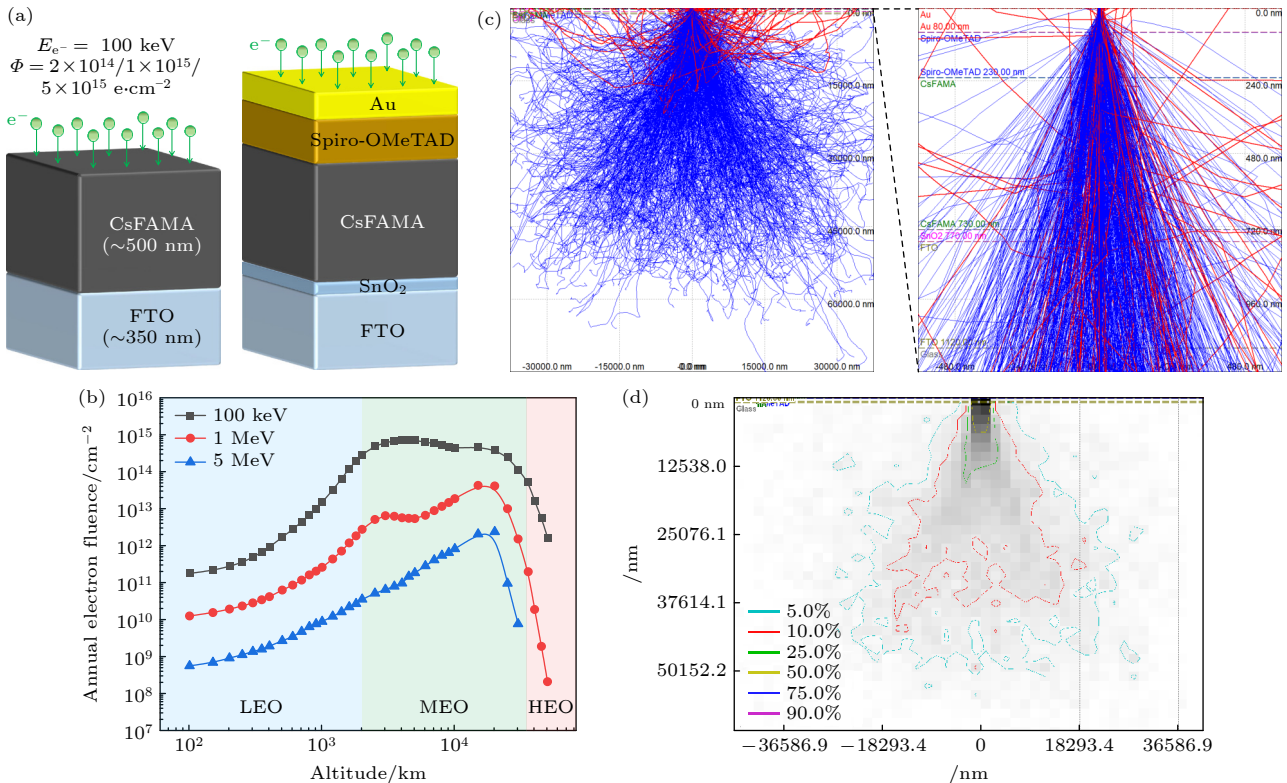


图 1 钙钛矿样品的电子辐照示意图及模拟结果 (a) 电子辐照示意图; (b) 轨道电子能谱模拟; (c) 电子入射轨迹模拟及电池厚度内模拟结果的放大图; (d) 入射电子能量分布

Fig. 1. Schematic diagram and simulation results of electron irradiation on perovskite samples: (a) Schematic diagram of electron irradiation; (b) simulation of orbital electron energy spectrum; (c) simulation of electron incident trajectory and enlarged view of simulation results within cell thickness; (d) energy distribution of incident electrons.

CsFAMA 薄膜利用一步反溶剂法旋涂制备而得. 按照 1.5 mol/L 的浓度将 PbI_2 和 PbBr_2 分别溶解在体积比为 4:1 的二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) 的混合溶剂中, 然后以 PbX_2 ($X = \text{I}, \text{Br}$) 过量 10% 的比例在溶液中分别加入 FAI 和 MABr. 将获得的 FAPbI_3 和 MAPbBr_3 溶液按照 5:1 的体积比例混合得到双阳离子钙钛矿溶液. 最后加入 5% 体积比的 1.5 mol/L CsI 的 DMSO 溶液, 混合均匀后用 0.22 μm 孔径的尼龙滤头过滤即得到 CsFAMA 的三元阳离子钙钛矿前驱体溶液. 取适量前驱体溶液铺满基底后, 以 5000 r/min 的转速旋涂 35 s 的工艺进行旋涂, 在程序的倒数第 20 s 滴加 200 μL 苯甲醚反溶剂, 静置 2 min 后置于 100 $^\circ\text{C}$ 加热台上退火 30 min 得到 CsFAMA 薄膜.

CsFAMA 钙钛矿太阳能电池中的 SnO_2 电子传输层由二氧化锡的水胶体溶液旋涂得到, 其工艺为 3000 r/min 的转速旋涂 30 s, 然后在加热台上进行 150 $^\circ\text{C}$ 退火 30 min. Spiro-OMeTAD 空穴传输层的旋涂工艺为 4000 r/min 旋涂 30 s, 完成后在干燥空气中氧化处理 12 h 左右. 最后利用真空热蒸镀法在薄膜上沉积约 50 nm 厚的金电极, 完成太阳能电池器件的制备.

2.2 辐照实验方法

为确定合适的电子辐照实验参数, 首先利用欧洲航天局 (European Space Agency) 开发的 SPEN VIS 程序对空间轨道的电子能谱分布进行了模拟计算, 如图 1(b) 所示主要包含了 100—50000 km 空间轨道上 100 keV, 1 MeV 和 5 MeV 电子的年辐照剂量. 结果表明, 在近地轨道 (low earth orbit, LEO) 空间, 100 keV 的低能电子通量远大于 5 MeV 的高能电子通量, 至少高了两个数量级, 而这种能量低但通量高的电子辐照可能对材料器件造成更严重的损伤, 因此选用的电子束辐照能量为 100 keV. 参考近地轨道航天器至少服役 10 年所遭受的 100 keV 电子辐照剂量, 设置了 2×10^{14} , 1×10^{15} 和 5×10^{15} $\text{e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的剂量梯度, 对薄膜与电池器件的辐照示意图见图 1(a), 其中实验舱体真空度约为 1×10^{-4} Pa. 为了最大程度地消除辐照以外因素的影响, 辐照实验中设置了辐照组和对照组. 在对照组中, 除了不接受电子辐照外, 所有其余的处理步骤均与辐照组相同.

2.3 表征与测试

为研究电子辐照对钙钛矿薄膜组织性能的影响, 利用 X 射线衍射分析仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试仪和扫描电子显微镜 (SEM) 对辐照前后薄膜的物相结构、分子基团与组织形貌进行了分析. 通过紫外可见分光光度计 (UV-vis)、荧光光谱仪 (PL) 以及霍尔 (Hall) 效应测试仪表征薄膜的光学/电学性能, 包括能带间隙、光致发光谱以及载流子浓度和迁移率等. 在黑暗和光照 (100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, AM 1.5G) 条件下利用 Keithley 2400 源表测试了器件的电流-电压特性曲线. 利用 Newport 的量子效率测试系统测量了电子辐照前后的太阳能电池的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 变化情况, 其测试波长范围为 280—850 nm, 步长为 10 nm.

3 结果与讨论

3.1 电子辐照轨迹及能量分布模拟

采用基于蒙特卡罗法开发的 CASINO 程序^[19]对 100 keV 电子在电池器件中的入射轨迹路径和能量分布进行了模拟, 如图 1(c) 和图 1(d) 所示. 图 1(c) 为辐照电子从金电极侧入射到电池中的模拟结果, 其中蓝色线为入射电子的运动轨迹, 红色线代表了产生的背散射电子的运动轨迹. 结果表明, 100 keV 电子的辐照作用深度超过了 50 μm , 远大于薄膜电池的厚度 (<1 μm). 结合图 1(c) 中薄膜电池厚度内的电子运动轨迹放大图可知, 入射电子直接穿透了电池, 几乎没有电子被阻挡截留下来. 由于电子的体积小、质量低, 说明该能量的电子辐照几乎不会对薄膜器件造成显著的位移损伤效应. 但是在高剂量辐照下, 产生的大量背散射电子及电荷积累, 可能会对薄膜与电池性能造成不利影响. 此外, 根据图 1(d) 中入射电子的能量分布模拟可知, 由于电子直接穿透了极薄的电池器件, 使得在电池厚度内的能量损失不到 10%. 通过实验夹具的导热处理并结合器件表面的温度监控表明, 本文中设置的电子辐照参数不会使样品产生强烈的热效应, 其温升不超过 70 $^\circ\text{C}$, 而该温度不会对 CsFAMA 的晶体结构稳定性造成严重影响^[20].

3.2 电子辐照对钙钛矿薄膜组织结构的影响

为探究电子辐照对 CsFAMA 薄膜物相结构及

晶格应变的影响, 对辐照前后的钙钛矿薄膜进行了 XRD 表征. 由图 2(a) 的 XRD 图谱可知, 辐照前后的衍射峰峰位和强度都几乎保持了一致, 表明混合阳离子的 CsFAMA 晶体结构具有出色的电子辐照容忍性. 进一步地, 利用 Williamson-Hall (W-H) 公式对薄膜中的晶格应变进行了分析^[21]. W-H 分析是一种简化的积分衍射峰宽度的方法, 通过将半峰宽 (FWHM) 视为衍射角的函数, 计算区分出尺寸效应和应力诱导引起的衍射峰宽化. 假设微晶尺寸与晶格应变对 FWHM 的贡献是相互独立的, 且都服从柯西分布, 那么半峰宽可由 (1) 式计算得到

$$\beta_{hkl} \cos \theta = 4\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{D}, \quad (1)$$

式中, β_{hkl} 为 XRD 衍射峰的 FWHM; θ 为布拉格衍射角; K 为晶粒的形状因子, 一般取 0.9; λ 为 X 射线波长, 为 0.15406 nm; D 为微晶尺寸; ϵ 为晶格应变.

通过以 $\beta_{hkl} \cos \theta$ 为 y 轴, $4 \sin \theta$ 为 x 轴作图, 进行线性拟合, 得到的直线斜率即为晶格应变 ϵ . 利用 W-H 公式对图 2(a) 进行了晶格应变分析, 辐照前后薄膜的晶格应变如图 2(b) 所示. 随着电子的累积辐照, 薄膜内的晶格应变呈上升趋势. 这是因为高通量的电子在入射过程中与钙钛矿晶体中的

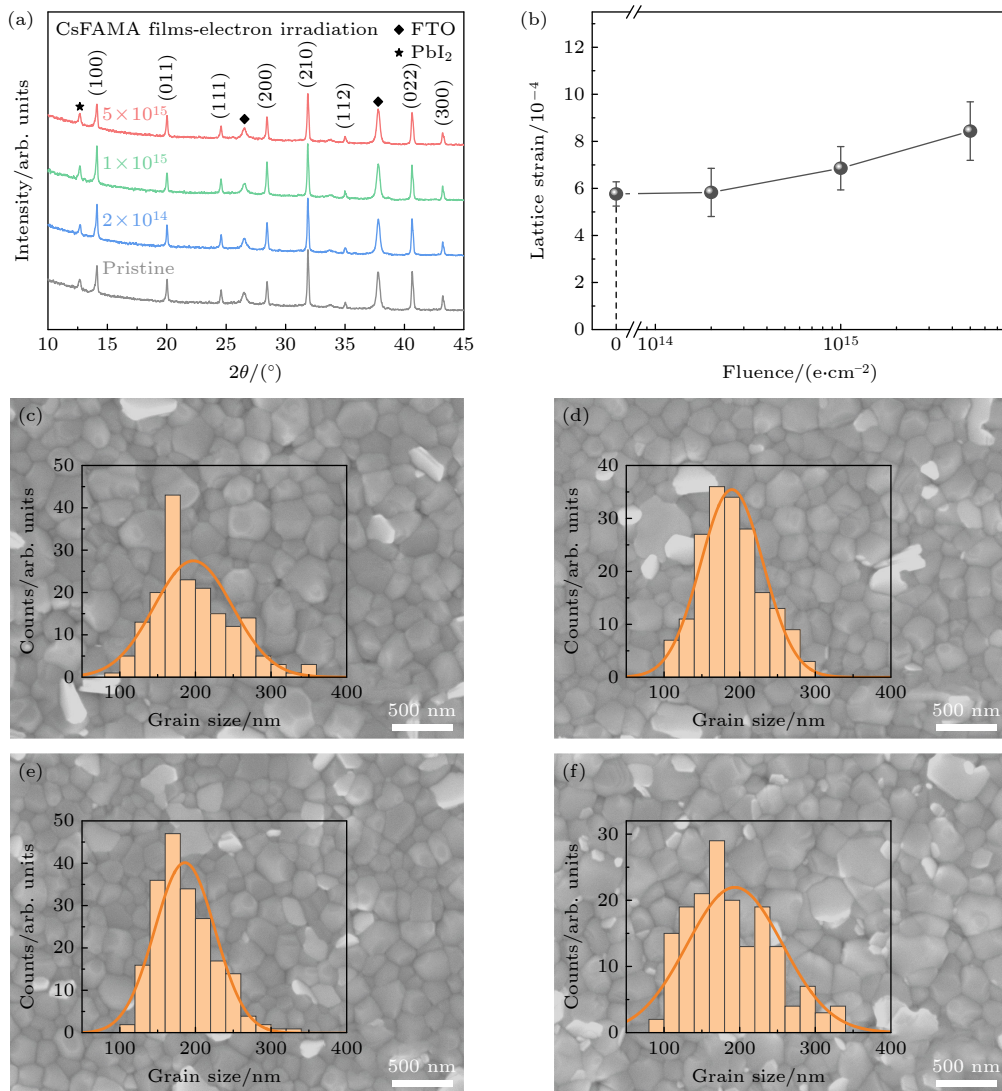


图 2 电子辐照前后 CsFAMA 薄膜的 XRD 图谱及表面形貌的 SEM 表征 (a) XRD 图谱; (b) 晶格应变; (c) 原始薄膜和 (d) $2 \times 10^{14} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, (e) $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, (f) $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 辐照后薄膜的 SEM 照片及晶粒尺寸统计

Fig. 2. XRD patterns and SEM characterization of surface morphology of CsFAMA films before and after electron irradiation: (a) XRD patterns; (b) lattice strain; (c) top-view SEM images and grain size statistics of pristine film and the films after irradiation with (d) $2 \times 10^{14} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, (e) $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, and (f) $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$.

游离电子或离子发生了能量传递,促进了材料内部的离子迁移,另外部分背散射电子因能量损耗被截留在钙钛矿薄膜内,从而产生了额外的晶格应变.总体而言,电子辐照诱导产生的晶格应变较小,即使经过剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电子辐照,薄膜中的晶格应变也只由原始的 5.76×10^{-4} 增加到 8.84×10^{-4} .此外,高剂量电子辐照后,混合阳离子钙钛矿薄膜的晶格应变仍然小于未经辐照的 MAPbI₃ 薄膜^[22],这较小的晶格应变表明 CsFAMA 钙钛矿晶体具有更佳的结构稳定性,同时也意味着它具有更强的抗辐照性能.

为分析电子辐照对薄膜分子结构与组织形貌的影响,首先测试表征了电子辐照前后薄膜的红外光谱.通过对 CsFAMA 薄膜的红外特征吸收峰进行标定并对比不同剂量辐照后的峰强变化,发现电子辐照对主要振动吸收峰对应的 N—H, C=N 和 C—N 化学键的结构和含量都几乎没有影响.此外,利用扫描电子显微镜对不同剂量电子辐照后的薄膜的表面形貌和晶粒组织进行了表征,如图 2(c)—(f) 所示,其中插图为薄膜的晶粒尺寸分布统计.结果

表明,原始薄膜和 $2 \times 10^{14} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 辐照后薄膜的晶粒尺寸分别为 $(197.20 \pm 51.84) \text{ nm}$, $(189.78 \pm 41.31) \text{ nm}$, $(185.98 \pm 39.85) \text{ nm}$ 和 $(193.62 \pm 63.05) \text{ nm}$,其平均晶粒尺寸波动只有约 5%,说明这些薄膜间无统计显著性的晶粒尺寸差异.由此可知,100 keV 的低能电子辐照对钙钛矿薄膜的晶粒尺寸和形貌都没有显著影响.即使经过 $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高剂量电子辐照,钙钛矿薄膜的分子基团结构和晶粒组织均表现出优异的稳定性的,证明 CsFAMA 薄膜的组织结构具有优异的电子辐照容忍性.

3.3 电子辐照对钙钛矿薄膜光学/电学性能的影响

利用紫外可见分光光度计对电子辐照前后 CsFAMA 薄膜的吸光性能进行了表征分析,如图 3(a) 所示.通过 Tauc plots 法^[23]对吸收光谱进行分析处理可得半导体材料的禁带宽度,其计算公式为

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

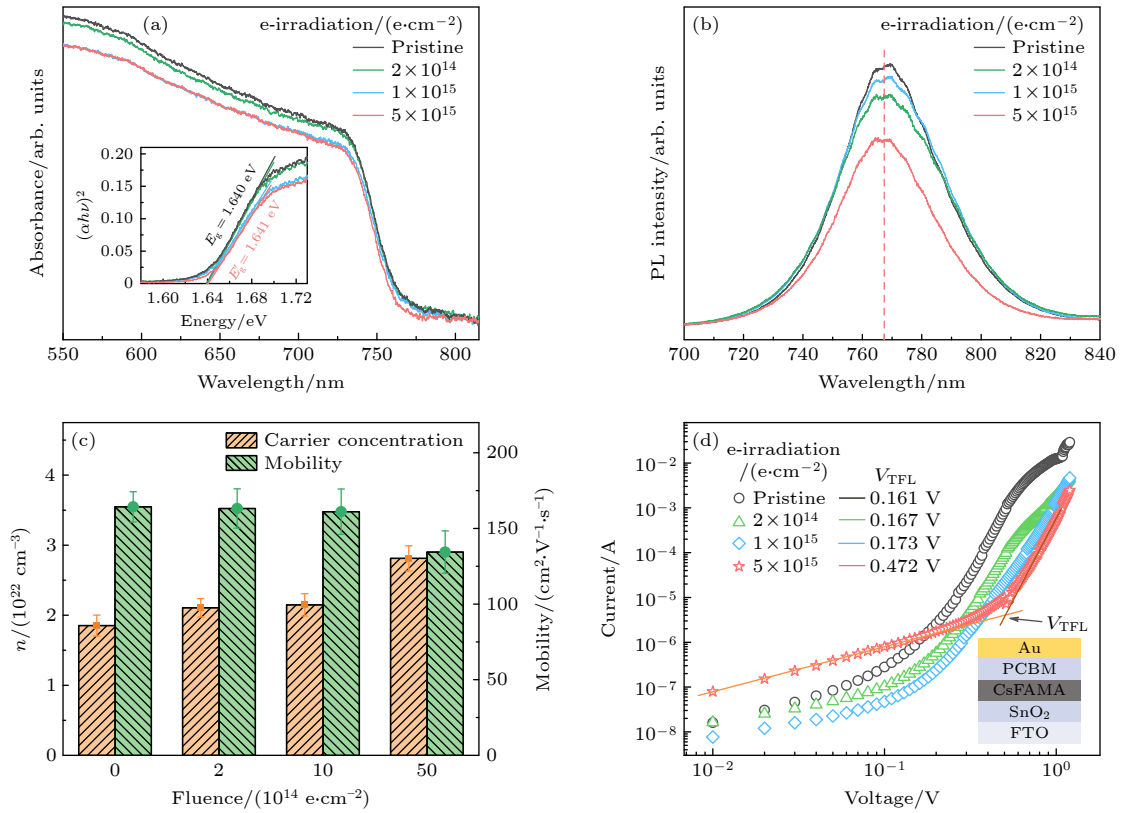


图 3 电子辐照前后 CsFAMA 薄膜的光学/电学性能表征 (a) 吸收光谱及能带间隙; (b) 光致发光谱; (c) 载流子浓度及迁移率; (d) 暗态 I - V 曲线

Fig. 3. Characterization of optical/electrical properties of CsFAMA films before and after electron irradiation: (a) Absorption spectra and energy band gap; (b) photoluminescence spectra; (c) carrier concentration and mobility; (d) dark state I - V curves.

式中, α 为吸光系数; h 为普朗克常数; ν 为频率; 直接带隙半导体时 $n = 1/2$, 间接带隙半导体时 $n = 2$; A 为常数; E_g 为半导体禁带宽度.

对于直接带隙的钙钛矿材料而言, 以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标作图, 将直线部分外推至横坐标交点, 即为禁带宽度值 E_g , 如图 3(a) 中插图所示. 由电子辐照前后的薄膜吸收光谱和带隙变化可知, 高剂量的电子辐照虽然削弱了 CsFAMA 的吸光性能, 但是即使是 $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电子辐照也只使薄膜的带隙从 1.640 eV 增加到 1.641 eV, 如此微小的带隙变化可认为是在实验测试误差范围内. 此外, 结合图 3(b) 中电子辐照前后薄膜几乎不变的荧光峰位, 表明低能的电子辐照不会对 CsFAMA 的能带结构造成显著影响, 这主要归因于其较高的晶体结构柔性. 在混合阳离子钙钛矿中, 由于 Cs, FA 和 MA 阳离子不同的大小和化学性质, 它们与周围离子之间的配位作用和氢键作用会导致晶格结构的畸变和不规则性. 这种畸变和不规则性使得晶格结构中离子的位置可以在一定范围内发生微小改变, 而不会导致晶体结构的崩溃或重大变化. 然而, 如图 3(b) 所示, 随着电子辐照剂量的增加, CsFAMA 薄膜的荧光强度依然随之降低, 这是由于大量电子与 CsFAMA 晶体原子的相互碰撞和能量传递, 在晶体中形成了许多电子能量陷阱. 这些能量陷阱会俘获电子或空穴, 从而形成离子阱, 最后加剧了薄膜载流子的非辐射复合而降低了其荧光强度.

进一步地, 通过制备 FTO/CsFAMA/Au 的霍尔效应测试器件, 研究了电子辐照对薄膜载流子浓度与迁移率的影响, 如图 3(c) 所示. 随着电子辐照剂量的增加, CsFAMA 薄膜中的载流子浓度随之增加, 而迁移率却有所降低. 原始薄膜与经过 $2 \times 10^{14} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电子辐照后的薄膜的载流子浓度分别为 $1.85 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $2.11 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $2.15 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $2.81 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 当电子束入射到钙钛矿薄膜中时, 由于电子的小体积和低质量, 很难通过碰撞将晶格原子从初始位置撞离, 最多只会引起一定程度的晶格扰动. 因此电子束辐照入射时与晶格原子发生的相互作用更多是能量传递过程, 即入射电子因库仑作用或碰撞过程将能量转移给 CsFAMA 中的核外电子, 导致电子被激发至导带, 从而产生自由电子和空穴, 即辐照电离效应. 所以电子辐照后薄膜中载流子浓度会

有所增加, 但是增加的幅度并不大. 即使经过 $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电子辐照, 薄膜的载流子浓度也只增加了约 40%. 这是因为电子辐照产生的电子空穴又会在材料中发生复合或者被薄膜本征缺陷俘获, 释放出能量并形成空穴阱、电子阱等新缺陷. 这些增加的缺陷反过来会抑制载流子的移动和增加载流子的复合速率, 从而抵消部分因电子辐照诱导而增加的自由载流子浓度, 并且降低载流子的迁移率. 由图 3(c) 可知, 在经过 $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电子辐照后, 薄膜中的载流子迁移率由原始的 $164.3 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 下降到 $134.4 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 衰减了约 18%.

为分析电子辐照对钙钛矿薄膜中陷阱态浓度的变化, 制备了 FTO/SnO₂/CsFAMA/PCBM/Au 的电子型器件, 利用空间电荷限制电流法 (space-charge-limited current, SCLC)^[24,25] 测量计算了不同剂量电子辐照后 CsFAMA 薄膜中的陷阱态浓度. SCLC 方法本质是器件的暗态电流-电压 (I - V) 特性曲线测量. 根据 I 与 V^n 的关系可分为 3 个阶段, 包括线性的欧姆阶段 ($n = 1$)、非线性的陷阱填充限制 (trap-filled limit, TFL) 阶段 ($n > 2$) 和陷阱自由阶段 ($n = 2$). TFL 阶段开始时对应的电压称为陷阱填充限制电压 (V_{TFL}), 它与薄膜中的陷阱态浓度 (n_{trap}) 呈线性比例关系^[26]:

$$V_{\text{TFL}} = \frac{en_{\text{trap}}d^2}{2\epsilon_0\epsilon}, \quad (3)$$

式中, e 为元电荷 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), d 为薄膜厚度, ϵ_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), ϵ 为薄膜的相对介电常数.

图 3(d) 所示为器件在电子辐照前后的暗态 I - V 曲线, 由于薄膜陷阱态浓度 n_{trap} 与陷阱填充限制电压 V_{TFL} 呈线性正相关关系, 所以对比 V_{TFL} 的变化情况就可以直观了解电子辐照对薄膜陷阱态浓度的影响. 结果表明, 当电子辐照剂量不超过 $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, CsFAMA 薄膜的 n_{trap} 只增加了不超过 8%, 表明较低剂量电子辐照产生的电子-空穴对较少, 相对而言不足以引起具有高缺陷容忍性的钙钛矿陷阱态浓度的明显变化. 随着电子的不断累积入射, 薄膜沉积吸收了足够的能量, 由于电离效应, 薄膜中的晶格缺陷密度增加, 晶格缺陷诱导了能级畸变而形成陷阱态. 因此经过 $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电子辐照后, CsFAMA 薄膜的陷阱态浓度由原始的 $3.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 增加到了 $9.60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 陷

阱态浓度的增加会对薄膜的导电性质造成负面影响, 最终将减弱电池器件的光伏性能.

3.4 电子辐照对钙钛矿太阳能电池光伏性能的影响

考虑到宇航电子元器件在升空前会在地面环境保存较长时间, 所以对 PSCs 进行室温贮存性能考核是必要的. 为了降低制备过程中的微小成分差异、工艺参数变化以及环境因素对电池性能的影响, 制备了 40 个 CsFAMA-PSCs 以供评估, 其初始的平均能量转换效率 (PCE) 为 $21.74\% \pm 1.05\%$. 将所有未封装的电池置于大气环境中, 控制其温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 环境相对湿度为 $30\% - 40\%$, 存储 200 h 后对电池性能再次进行表征, 其光伏性能参数对比如图 4 所示. 存储 200 h 后, CsFAMA-PSCs 的性能有所下降, 特别是开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 受到较大影响, 表明电池结构受到了水氧的侵蚀. 但是电池依然能稳定维持 90% 以上的初始效率, 其平均能量转换效率为 $20.01\% \pm 1.30\%$, 证明了混合阳离子钙钛矿电池具有较好的性能稳定性. 如果将电池进行封装处理或者置于保护气氛中, 就可以贮存足够长的时间以备升空使用.

出于实验成本和时间成本考虑, 在地面开展的辐照模拟实验基本都是高通量的辐照加速实验, 地面模拟系统中对太阳能电池几个小时的辐照实验就达到了在服役轨道空间中长达 10, 20 年甚至数

百年才能累积的辐照剂量. 由于电池的辐照性能退化与辐照源的瞬时注量相关, 所以电池在地面加速辐照实验刚完成时的性能衰减要远高于实际使用情况. 但是在辐照后经过一些后处理, 比如光照、加热或自然时效等, 都可能使电池出现一定的性能回复, 即电池的退火效应 [27,28]. 这主要是由于在高通量的辐照实验下, PSCs 结构中的缺陷状态往往处于亚稳态, 在停止辐照后由于钙钛矿自身活跃的离子迁移活动和较低的热激活能, 使空位、间隙原子等缺陷逐渐回位修复, 受激电子也逐渐回落至基态, 降低了薄膜内部的缺陷态浓度, 从而使电池性能回复. 因此, 在 CsFAMA-PSCs 的电子辐照实验中, 为了研究电子辐照缺陷对电池性能的影响, 而避免引入比如光、热等其他干扰因素, 采取在辐照结束后进行自然时效处理, 并追踪监测太阳能电池的性能变化.

图 5(a) 为 CsFAMA-PSCs 在电子辐照前后的 PCE 剩余因子变化情况, 其中对照组 (control) 和每个辐照组各有 4 个电池. 在辐照实验刚结束时, 对照组和 $2 \times 10^{14}\text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15}\text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15}\text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 辐照组电池效率分别为各自初始效率的 97.9%, 95.1%, 91.3% 和 55.4%, 表明不超过 $1 \times 10^{15}\text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的较低剂量电子辐照对电池性能影响较小, 而高通量的电子束长时辐照会在电池中快速引入大量缺陷, 大大地增加了载流子的非辐射复合, 并降低了载流子的迁移率和寿命, 从而显

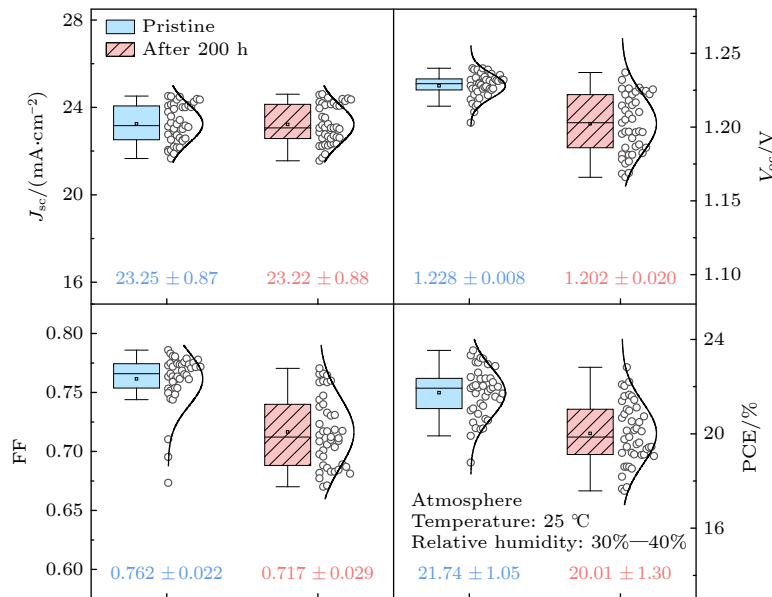


图 4 CsFAMA-PSCs 在大气环境中存储 200 h 前后的光伏性能参数

Fig. 4. Photovoltaic performance parameters of CsFAMA-PSCs before and after storage in the atmosphere for 200 h.

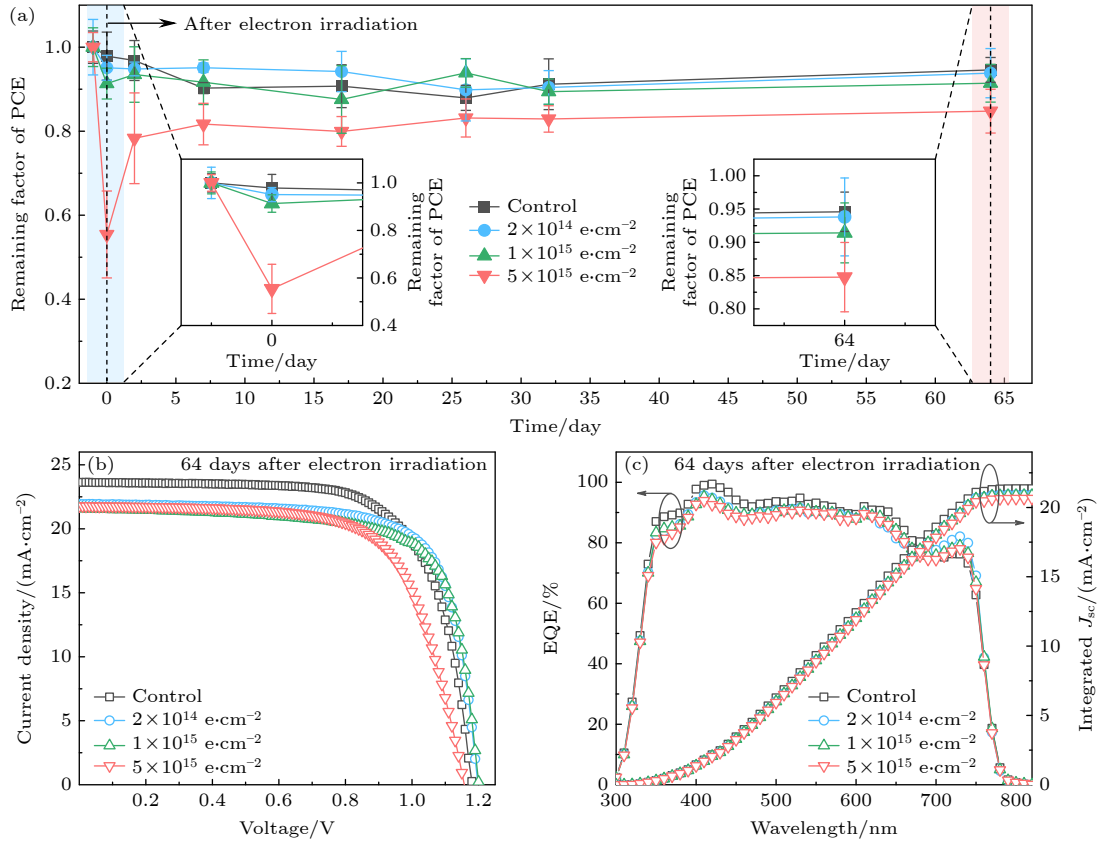


图 5 电子辐照后 CsFAMA-PSCs 的 PCE 剩余因子、 J - V 曲线和 EQE 曲线 (a) 随时间变化的 PCE 剩余因子; (b) 辐照后 64 天时 PSCs 的 J - V 曲线和 (c) EQE 曲线

Fig. 5. PCE remaining factor, J - V curves and EQE curves of CsFAMA-PSCs after electron irradiation: (a) Time-dependent PCE remaining factor; (b) J - V curves and (c) EQE curves of PSCs at 64 days after irradiation.

著劣化了电池性能. 随着自然时效处理的进行, $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 辐照的 PSCs 性能逐渐恢复, 大约一周时就恢复到初始效率的 80% 以上. 通过后续的性能稳定性测试可知, 电子辐照后的 CsFAMA-PSCs 展现出优异的电子辐照性能稳定性.

为了评价钙钛矿太阳能电池的电子辐照性能可靠性, 在辐照实验前后对器件光伏性能进行了跟踪测试, 其中辐照后的电池器件放置在温度为 25°C , 相对湿度为 30%—40% 的大气环境中进行自然时效处理. 在电子辐照实验结束后第 64 天的电池性能测试中发现, 对照组和 $2 \times 10^{14} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 辐照组电池的平均能量转换效率分别为 19.70%, 19.12%, 18.76% 和 17.29%, 分别保持了其初始效率的 94.6%, 93.8%, 91.4% 和 84.8%, 其性能参数见表 1, 典型电池的 J - V 曲线和 EQE 曲线如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 通过对照组性能校准可知, 不超过 $1 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电子辐照对 CsFAMA-PSCs 造成的效率衰减不足 5%. 在自然时效过程中, 电子辐照诱导产生而未被

完全修复的电子空穴被钙钛矿晶格缺陷或电池界面缺陷俘获形成了新的陷阱态, 这些不可逆的电离损伤抑制了光生载流子的高效运输, 从而降低了电池的 PCE. 通过表 1 对比具体的光伏性能参数可以发现, 虽然低剂量电子辐照降低了电池的短路电流密度 J_{sc} , 但是却对 V_{oc} 和 FF 有一定的改性作用. 结合低剂量电子辐照对 CsFAMA 薄膜的组织结构和光电性质无明显影响的实验结果, 认为低剂量的电子辐照可以促进离子的迁移或者电荷的重新分布, 使钙钛矿晶体内部晶格缺陷和缺陷界面实现“自修复”, 减少电子在缺陷处的散射, 降低电池的电阻和损耗, 提高电子的传输效率, 从而改善了电池的开路电压和填充因子. 而高剂量电子辐照诱导产生的缺陷浓度过高, 在薄膜中产生了较大的晶格应变和较多的电子能量陷阱, 影响了电子的输运行为, 因而对电池的电学性能产生了不利影响. 但即使在 $5 \times 10^{15} \text{ e}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高剂量辐照下, 其相当于在近地轨道至少服役 50 年的辐照剂量, CsFAMA-PSCs 仍具有 $17.29\% \pm 1.06\%$ 的能量转换效率, 保

表 1 电子辐照后 64 天时 CsFAMA-PSCs 的光伏性能参数
Table 1. Photovoltaic performance parameters of CsFAMA-PSCs 64 days after electron irradiation.

电子辐照剂量/(10^{14} e \cdot cm $^{-2}$)	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
Control	23.93 \pm 0.16	1.189 \pm 0.015	0.692 \pm 0.025	19.70 \pm 1.08
2	22.63 \pm 0.67	1.192 \pm 0.008	0.709 \pm 0.030	19.12 \pm 0.94
10	22.15 \pm 0.16	1.187 \pm 0.014	0.713 \pm 0.032	18.76 \pm 1.17
50	22.53 \pm 0.47	1.151 \pm 0.013	0.666 \pm 0.028	17.29 \pm 1.06

持了约 85% 的初始效率, 展现了优异的电子辐照可靠性.

4 结 论

本文基于混合阳离子钙钛矿薄膜及其太阳能电池开展了 100 keV 的电子辐照实验, 系统地研究了其辐照性能的演化规律, 阐述了薄膜的辐照电离损伤机理, 同时对太阳能电池的电子辐照可靠性进行了综合评估. 研究表明, 钙钛矿薄膜在电子辐照下表现出优异的结构稳定性, 其物相结构、分子结构和晶粒形貌等均未出现明显变化. 然而, 电子辐照剂量逐渐增加导致薄膜中的电离损伤缺陷数量增多, 从而引起晶格应变的上升以及陷阱态密度的增加, 造成薄膜荧光强度减弱和载流子迁移率下降. 混合阳离子钙钛矿太阳能电池表现出较好的电子辐照可靠性, 即使经过 5×10^{15} e \cdot cm $^{-2}$ 的高剂量辐照后, 电池仍然能保持 17.29% 的平均能量转换效率, 可维持约 85% 的初始效率. 然而, 由于多层结构界面的存在, 相较于薄膜样品, 电池器件的辐照损伤机理更加复杂. 因此, 为了更好地支持钙钛矿太阳能电池的空间应用发展, 后续需要进一步深入研究电池的辐照效应机理.

感谢哈尔滨工业大学空间环境材料行为及评价技术国家级重点实验室肖景东老师在电子辐照实验方面的技术支持.

参考文献

[1] Best Research-Cell Efficiency Chart, National Renewable Energy Laboratory (NREL) <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2023-07-10].
[2] Dai X, Deng Y, Van Brackle C H, Chen S, Rudd P N, Xiao X, Lin Y, Chen B, Huang J 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903108
[3] Kang S, Jeong J, Cho S, Yoon Y J, Park S, Lim S, Kim J Y, Ko H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 1107
[4] Reese M O, Glynn S, Kempe M D, McGott D L, Dabney M

S, Barnes T M, Booth S, Feldman D, Haegel N M 2018 *Nat. Energy* **3** 1002
[5] Lang F, Nickel N H, Bundesmann J, Seidel S, Denker A, Albrecht S, Brus V V, Rappich J, Rech B, Landi G, Neitzert H C 2016 *Adv. Mater.* **28** 8726
[6] Miyazawa Y, Ikegami M, Chen H W, Ohshima T, Imaizumi M, Hirose K, Miyasaka T 2018 *iScience* **2** 148
[7] Saliba M 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803754
[8] Jena A K, Kulkarni A, Miyasaka T 2019 *Chem. Rev.* **119** 3036
[9] Jian W, Jia R, Zhang H X, Bai F Q 2020 *Inorg. Chem. Front.* **7** 1741
[10] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, Domanski K, Correa-Baena J P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1989
[11] Mahboubi Soufiani A, Yang Z, Young T, Miyata A, Surrente A, Pascoe A, Galkowski K, Abdi-Jalebi M, Brenes R, Urban J, Zhang N, Bulović V, Portugall O, Cheng Y B, Nicholas R J, Ho-Baillie A, Green M A, Plochocka P, Stranks S D 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1358
[12] Wu X, Jiang Y, Chen C, Guo J, Kong X, Feng Y, Wu S, Gao X, Lu X, Wang Q, Zhou G, Chen Y, Liu J M, Kempa K, Gao J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1908613
[13] Zhang Q, Aierken A, Yin H, Zhang W N, Deng F, Long T, Li Z H 2022 *Microelectronics* **52** 1055 (in Chinese) [张琴, 艾尔肯·阿不都瓦衣提, 尹华, 张炜楠, 邓芳, 龙涛, 李左翰 2022 *微电子学* **52** 1055]
[14] Huang J S, Kelzenberg M D, Espinet-González P, Mann C, Walker D, Naqavi A, Vaidya N, Warmann E, Atwater H A 2017 *IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) Washington DC, USA, June 25-30, 2017* p1248
[15] Pérez-del-Rey D, Dreessen C, Igual-Muñoz A M, van den Hengel L, Gélvez-Rueda M C, Savenije T J, Grozema F C, Zimmermann C, Bolink H J 2020 *Sol. RRL* **4** 2000447
[16] Song Z, Li C, Chen C, McNatt J, Yoon W, Scheiman D, Jenkins P P, Ellingson R J, Heben M J, Yan Y 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 1330
[17] Murakami Y, Ishiwari F, Okamoto K, Kozawa T, Saeki A 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 24824
[18] Li P, Xu J, He C H, Liu J X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 126101 (in Chinese) [李培, 徐洁, 贺朝会, 刘佳欣 2023 *物理学报* **72** 126101]
[19] Needs R J, Towler M D, Drummond N D, López Ríos P 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 023201
[20] Tan W, Bowring A R, Meng A C, McGehee M D, McIntyre P C 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 5485
[21] Mote V D, Purushotham Y, Dole B N 2012 *J. Theor. Appl. Phys.* **6** 6
[22] Luo P, Sun X Y, Jiang H, Yang L, Li Y, Shao W Z, Zhen L, Xu C Y 2022 *J. Energy Chem.* **69** 261
[23] Tauc J 1968 *Mater. Res. Bull.* **3** 37
[24] Lampert M A 1956 *Phys. Rev.* **103** 1648
[25] Sajedi Alvar M, Blom P W M, Wetzelaer G J A H 2020 *Nat.*

Commun. **11** 4023[26] Bube R H 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 1733[27] Holmes-Siedle A, van Lint V A J 2003 *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (3rd Ed.) (New York: Academic Press) pp523–559[28] Wang Z J, Wang X H, Yan S X, Tang N, Cui X Y, Zhang Q, Shi M Q, Huang G, Nie X, Lai S K 2022 *Semicond. Optoelectron.* **43** 490 (in Chinese) [王祖军, 王兴鸿, 晏石兴, 唐宁, 崔新宇, 张琦, 石梦奇, 黄港, 聂栩, 赖善坤 2022 *半导体光电* **43** 490]

Effect of electron irradiation on perovskite films and devices for novel space solar cells

Luo Pan¹⁾²⁾ Li Xiang¹⁾ Sun Xue-Yin^{1)†} Tan Xiao-Hong²⁾
Luo Jun²⁾ Zhen Liang¹⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*No. 24 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China*)

(Received 26 September 2023; revised manuscript received 16 October 2023)

Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) are considered as one of the strong contenders for next-generation space solar cells due to their advantages of high efficiency, low cost, high specific power, and remarkable irradiation resistance compared with those of silicon-based and III-V compound solar cells. At present, one focuses on the irradiation effects of perovskite solar cells, but there are a few studies on the irradiation damage mechanism of the core perovskite film. To advance the spatial application of perovskite solar cells, this study conducts a comprehensive examination of the performance fluctuations exhibited by mixed-cation perovskite films and solar cells under electron irradiation. Initially, the Monte Carlo method is employed to simulate and predict the effect of electron irradiation on perovskite solar cells. Subsequently, in conjunction with the microstructure characterization and the comparison of optical/electrical performance of perovskite films before and after irradiation, the irradiation damage mechanism of film is elucidated and the electron irradiation reliability of perovskite solar cells is evaluated. The research demonstrates that mixed-cation perovskite film and solar cells exhibit outstanding resistance to electron irradiation. Even when exposed to 100 keV electron irradiation with a cumulative fluence of 5×10^{15} e \cdot cm $^{-2}$, the PSCs maintain an average power conversion efficiency of 17.29%, retaining approximately 85% of their initial efficiency. This study provides sound theoretical and experimental evidence for designing the irradiation-resistant reinforcement of new-generation space solar cells, contributing to the improvement of their operational performance and reliability in space applications.

Keywords: perovskite film, perovskite solar cells, electron irradiation, damage mechanism

PACS: 61.80.Fe, 61.82.-d, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.73.20231568

† Corresponding author. E-mail: hit2001sun@hit.edu.cn

新型空间太阳能电池用的钙钛矿薄膜与器件的电子辐照效应

罗攀 李响 孙学银 谭晓洪 罗俊 甄良

Effect of electron irradiation on perovskite films and devices for novel space solar cells

Luo Pan Li Xiang Sun Xue-Yin Tan Xiao-Hong Luo Jun Zhen Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 036102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231568

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231568>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>